This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C11D 1/28, 1/37, 11/02

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 93/12216

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Juni 1993 (24.06.93)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/02836

(22) Internationales Anmeldedatum: 8. Dezember 1992 (08.12.92)

(30) Prioritätsdaten:
P 41 41 584.1 17. Dezember 1991 (17.12.91) DE
P 42 06 520.8 2. März 1992 (02.03.92) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)* : SEITER, Wolfgang [DE/DE]; Lorbeerweg 7, D-4040 Neuss 21 (DE). JUNG, Dieter [DE/DE]; Am Eichelkamp 199, D-4010 Hilden (DE). PASTURA, Amerigo [DE/DE]; Sauerbruchstraße 3a, D-5810 Witten (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: GRANULATE CONTAINING α SULPHO-FATTY ACID ALKYL ESTER

(54) Bezeichnung: GRANULAT, ENTHALTEND α-SULFOFETTSÄUREALKYLESTER

(57) Abstract

Granulates containing α sulpho-fatty acid alkyl esters but no substantial quantities of an alkaline component are pressure-stable, hydrolysis-stable and are not prone to baking on if they contain 10 to 42 % wt. α sulpho-fatty acid alkyl ester and at least one other anionic tenside from the sulphonate and sulphate groups provided that the α sulpho-fatty acid alkyl esters contain at least 10 % wt. in proportion to the finished granulate and 10 to 90 % wt. of an inorganic builder substance (proportionately to any water-containing substance) and, if desired, up to 45 % wt. of an inorganic salt reacting neutrally in water, whereby the residual moisture content is lower than 3 % wt. These granulates can be produced by spray-drying an aqueous sludge having a solid content of below 60 % wt. at temperatures of between 150 and 250 °C, whereby the aqueous sludge contains the components α sulpho-fatty acid alkyl ester or a mixture of α sulpho-fatty acid alkyl ester and at least one further anionic tenside from the sulphonate and sulphate group, an inorganic builder substance and, if desired, an inorganic salt reacting neutrally in water in quantities such that granulates with the given composition are obtained, whereby the time spent by the mixture to be dried in the drying room is such that a residual moisture content of under 3 % wt. is set in the spray-dried granulate. The granulates may be used as compounds for the production of granular washing agents and detergents.

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

(57) Zusammenfassung Granulate, welche α-Sulfofettsäurealkylester, aber keine wesentlichen Mengen einer alkalischen Komponente enthalten, sind druckstabil, hydrolysestabil und neigen nicht zum Verbacken, wenn sie 10 bis 42 Gew.-% α-Sulfofettsäurealkylester oder eine Mischung aus α-Sulfofettsäurealkylester und mindestens einem weiteren Aniontensid aus der Gruppe der Sulfonate und Sulfate enthalten, mit der Maßgabe, daß der Gehalt an α-Sulfofettsäurealkylester mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat, beträgt, sowie 10 bis 90 Gew.-% einer anorganischen Buildersubstanz (bezogen auf gegebenenfalls wasserhaltige Substanz) und gewünschtenfalls bis zu 45 Gew.-% eines in Wasser neutral reagierenden anorganischen Salzes aufweisen, wobei der Restfeuchtegehalt weniger als 3 Gew.-% beträgt. Diese Granulate können durch Sprühtrocknung bei Temperaturen zwischen 150 und 250 °C einer wäßrigen Aufschlämmung, die einen Feststoffgehalt von unter 60 Gew.-% aufweist, hergestellt werden, wobei die wäßrige Aufschlämmung die Bestandteile α-Sulfofettsäurealkylester oder die Mischung aus α-Sulfofettsäurealkylester und mindestens einem weiteren Aniontensid aus der Gruppe der Sulfonate und Sulfate, eine anorganische Buildersubstanz und gewünschtenfalls ein in Wasser neutral reagierendes anorganisches Salz in den Mengen enthält, daß Granulate mit der angegebenen Zusammensetzung erhalten werden, wobei die Verweilzeit der zu trocknenden Mischung im Trocknungsraum derart gewählt wird, daß ein Restfeuchtegehalt von weniger als 3 Gew.-% im sprühgetrockneten Granulat eingestellt wird. Die Granulate können als Vorgemisch (Compound) zur Herstellung von granularen Wasch- und Reinigungsmitteln dienen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	PL	Polen
BJ	Benin	IE	Irland	PT	Portugal
BR	Brasilien	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam
FI	Finnland				

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

"Granulat, enthaltend α-Sulfofettsäurealkylester"

Die Erfindung betrifft schütt- und rieselfähige aniontensidhaltige Granulate, die α-Sulfofettsäurealkylester und anorganisches Trägermaterial enthalten, ein Verfahren zu Ihrer Herstellung sowie ihre Verwendung als Vorgemische (Compounds) zur Herstellung von granularen Wasch- und Reinigungsmitteln.

Dem Einsatz fettchemischer Tensidverbindungen, die aus nachwachsenden pflanzlichen und/oder tierischen Rohstoffen gewonnen werden und die eine hohe ökologische Verträglichkeit aufweisen, kommt große und daher stark zunehmende Bedeutung zu. Beispiele für fettchemische Tensidverbindungen mit hoher Umweltverträglichkeit sind die bekannten Fettalkoholsulfate, die durch Sulfatierung von Fettalkoholen pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit überwiegend 10 bis 20 C-Atomen im Fettalkoholmolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Salzen, insbesondere den entsprechenden Alkalisalzen, hergestellt werden, sowie die bekannten α-Sulfofettsäurealkylester (Estersulfonate), die durch α-Sulfonierung der Methylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit überwiegend 10 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen, insbesondere den entsprechenden Alkalisalzen, hergestellt werden. Während allerdings wäßrige Aufschlämmungen, die als Aniontensid Alkylbenzolsulfonat in Mengen bis zu 50 Gew.-% enthalten, problemlos bei den in derartigen Verfahren üblichen Temperaturen, normalerweise bis oberhalb von 250 °C, sprühgetrocknet werden können, bestehen bei wäßrigen Aufschlämmungen, welche vergleichbare Mengen an Fettalkylsulfaten oder an α-Sulfofettsäurealkylestern enthalten, die Gefahr der Selbstentzündung bzw. der Staubexplosion. Das Ausweichen auf niedrigere Temperaturen führt in der Regel, besonders bei der Verwendung von konzentrierten wäßrigen Aufschlämmungen, zu klebrigen Produkten, die für die Einarbeitung in granulare Wasch- oder Reinigungsmittel nur

...

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

bedingt in Frage kommen. Nachteilig an den Salzen von α-Sulfofettsäurealkylestern ist außerdem, daß sie relativ leicht zu Salzen von α-Sulfofettsäuren hydrolysiert werden und bei der Verwendung in granularen Wasch- und Reinigungsmitteln zum Verbacken neigen. Zur Vermeidung dieser Schwierigkeiten wurden bereits die verschiedensten Lösungen vorgeschlagen. So ist beispielsweise aus der japanischen Offenlegungsschrift 77/28507 bekannt, daß das Verbacken von α-Sulfofettsäurealkylestern in granularen Wasch- und Reinigungsmitteln durch Verwendung spezieller alkalischer Buildersubstanzen verhindert werden kann. Die Mitverwendung alkalischer Buildersubstanzen führt jedoch immer zu einer Hydrolyse der α-Sulfofettsäurealkylester.

Die Herstellung derartiger aniontensidhaltiger Granulate durch Sprühtrocknen erfordert folglich einerseits die Entwicklung eines speziell auf den Einsatz relativ hoher Mengen an Fettalkylsulfat oder an α-Sulfofettsäurealkylestern abgestimmten Trägersubstanzgemisches und andererseits das Auffinden bestimmter Verfahrensparameter, die bei der Sprühtrocknung einzuhalten sind.

Aus der deutschen Patentanmeldung 32 37 001 ist bekannt, daß sich die Hydrolyse der Salze von α-Sulfofettsäurealkylestern bis zu einem gewissen Grad unterdrücken läßt, wenn man eine alkalifreie wäßrige Aufschlämmung, die α-Sulfofettsäurealkylester enthält, und eine alkalihaltige wäßrige Aufschlämmung getrennt sprühtrocknet und die getrennt sprühgetrockneten Granulate anschließend miteinander vermischt. Die auf diese Weise getrennt hergestellten, sprühgetrockneten α-Sulfofettsäurealkylester-haltigen Granulate sind jedoch druckempfindlich und neigen zum Verbacken. Die deutsche Patentanmeldung 32 37 001 schlägt deshalb vor, eine wäßrige Aufschlämmung, die α-Sulfofettsäurealkylester, aber keine wesentlichen Mengen einer alkalischen Komponente enthält, und eine alkalihaltige wäßrige Aufschlämmung getrennt herzustellen, aber gleichzeitig in demselben Trocknungsraum sprühzutrocknen. Dies führt zu Wasch- und Reinigungsmitteln, welche getrocknete Teilchen der alkalifreien Aufschlämmung enthalten, die mit den getrockneten Teilchen der alkalihaltigen Aufschlämmung beschichtet sind.

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

Es bestand die Aufgabe, druckstabile, d. h. nicht zum Verbacken neigende, und hydrolysestabile Granulate bereitzustellen, welche α-Sulfofettsäurealkylester enthalten und als Compound zur Herstellung von granularen Wasch- und Reinigungsmitteln durch Mischen mit anderen Inhaltsstoffen und anderen Compounds verwendet werden können.

Es bestand weiterhin die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, welches die Herstellung schütt- und rieselfähiger, nicht zum Verbacken neigender Granulate mit einem Gehalt an α-Sulfofettsäurealkylestern durch Sprühtrocknung einer wäßrigen, fließfähigen Aufschlämmung der Inhaltsstoffe unter Vermeidung der genannten Probleme erlaubt.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform ein Granulat, welches α-Sulfofettsäurealkylester, aber keine wesentlichen Mengen einer alkalischen Komponente enthält, wobei das Granulat (a) 10 bis 42 Gew.-% α-Sulfofettsäurealkylester oder einer Mischung aus α-Sulfofettsäurealkylester und mindestens einem weiteren Aniontensid aus der Gruppe der Sulfonate und Sulfate enthält, mit der Maßgabe, daß der Gehalt an α-Sulfofettsäurealkylester mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat, beträgt, (b) 10 bis 90 Gew.-% einer anorganischen Buildersubstanz (bezogen auf gegebenenfalls wasserhaltige Substanz), (c) gewünschtenfalls bis zu 45 Gew.-% eines in Wasser neutral reagierenden anorganischen Salzes enthält und (d) einen Restfeuchtegehalt von weniger als 3 Gew.-% aufweist.

Gegenstand der Erfindung ist in einer weiteren Ausführungsform ein Verfahren zur Herstellung eines Granulats, welches α-Sulfofettsäurealkylester, aber keine wesentlichen Mengen einer alkalischen Komponente enthält, wobei eine wäßrige Aufschlämmung mit einem Feststoffgehalt von unter 60 Gew.-% bei Temperaturen zwischen 150 °C und 250 °C sprühgetrocknet wird und die wäßrige Aufschlämmung die Bestandteile (a) α-Sulfofettsäurealkylester oder eine Mischung aus α-Sulfofettsäurealkylester und mindestens einem weiteren Aniontensid aus der Gruppe der Sulfonate und Sulfate, (b) eine anorganische Buildersubstanz (bezogen auf gegebenenfalls wasserhaltige Substanz), und gewünschtenfalls (c) ein in Wasser neutral reagierendes anorganisches Salz in den Mengen enthält, daß das sprühgetrocknete

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

Granulat 10 bis 42 Gew.-% der Bestandteile (a), mindestens aber 10 Gew.-% an α-Sulfofettsäurealkylester, 10 bis 90 Gew-% der Bestandteile (b) und gewünschtenfalls bis zu 45 Gew.-% der Bestandteile (c) aufweist und die Verweilzeit der zu trocknenden Mischung im Trocknungsraum derart gewählt wird, daß ein Restfeuchtegehalt von weniger als 3 Gew.-% im sprühgetrockneten Granulat eingestellt wird.

Als α-Sulfofettsäurealkylester-Ausgangsstoffe kommen die Ester von α-Sulfofettsäuren (Estersulfonate), die durch α-Sulfonierung der Alkylester von Fettsäuren pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs mit 8 bis 20 C-Atomen im Fettsäuremolekül und durch eine nachfolgende Neutralisation zu wasserlöslichen Mono-Salzen hergestellt werden, in Betracht. Vorzugsweise handelt es sich hierbei um die α-sulfonierten Ester der hydrierten Kokos-, Palmkern- und Talgfettsäuren, wobei auch Sulfonierungsprodukte von ungesättigten Fettsäuren, beispielsweise der Ölsäure, in geringen Mengen, vorzugsweise in Mengen nicht oberhalb etwa 2 bis 3 Gew.-%, vorhanden sein können. Insbesondere sind α-Sulfofettsäurealkylester bevorzugt, die eine Alkylkette mit nicht mehr als 4 C-Atomen in der Estergruppe aufweisen, beispielsweise Methylester, Ethylester, Propylester und Butylester. Mit besonderem Vorteil werden die Methylester der α-Sulfofettsäuren (MES) eingesetzt. Die Mono-Salze der α-Sulfofettsäurealkylester fallen schon bei ihrer großtechnischen Herstellung als wäßrige Mischung mit begrenzten Mengen an Di-Salzen an, die bekanntlich durch partielle Esterspaltung unter Ausbildung der entsprechenden α-Sulfofettsäuren bzw. ihrer Di-Salze entstehen. Der Di-Salzgehalt solcher Tenside liegt üblicherweise unterhalb 50 Gew.-% des Aniontensidgemisches, beispielsweise im Bereich bis etwa 30 Gew.-%. Im Rahmen dieser Erfindung werden die bezüglich der α-Sulfofettsäurealkylester angegebenen Mengen immer als Summe aus dem α-Sulfofettsäurealkylester-Monosalz und dem α-Sulfofettsäure-Di-Salz verstanden. Erfindungsgemäße hydrolysestabile Granulate sind dementsprechend solche, in denen der Di-Salz-Gehalt nicht mehr als 3 Gew.-%, vorzugsweise nicht mehr als 2 Gew.-% und insbesondere unterhalb 1,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe aus Mono-Salz und Di-Salz, oberhalb des Di-Salz-Gehalts des Ausgangsstoffes, bezogen auf die Summe aus Mono-Salz und Di-Salz, liegt. Bevorzugte erfindungsgemäße Granulate enthalten (a) 10 bis 40 Gew.-% Aniontenside. Besonders bevorzugte Granulate enthalten 10 bis 35 Gew.-%,

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% und insbesondere 15 bis 28 Gew.-% α-Sulfofettsäuremethylester, aber keine weiteren Aniontenside.

Weitere erfindungsgemäße Granulate enthalten Mischungen aus α-Sulfofettsäurealkylestern und mindestens einem weiteren Aniontensid aus der Gruppe der Sulfonate und Sulfate, wobei der Gehalt an α-Sulfofettsäurealkylester vorzugsweise mindestens 12 Gew.-% und insbesondere zwischen 14 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat, beträgt. Als weitere Tenside vom Sulfonat-Typ kommen vorzugsweise C_9-C_{13}-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Di-Sulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C_{12}-C_{18}-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C_{12}-C_{18}-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation gewonnen werden. Geeignete Tenside vom Sulfat-Typ sind beispielsweise die Schwefelsäuremonoester aus primären Alkoholen natürlichen und synthetischen Ursprungs, d.h. aus Fettalkoholen, z. B. aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Oleylalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol, oder den C_{10}-C_{20}-Oxoalkoholen, und diejenigen sekundärer Alkohole dieser Kettenlänge. Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_9-C_{11}-Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid, sind geeignet. Bevorzugte weitere Aniontenside vom Sulfonat-Typ sind Alkylbenzolsulfonate und vom Sulfat-Typ C_{12}-C_{18}-Fettalkylsulfate, insbesondere C_{16}-C_{18}-Talgfettalkoholsulfat, oder Mischungen aus diesen.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Bevorzugte Granulate enthalten (a1) 10 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 30 Gew.-% und insbesondere 14 bis 25 Gew.-% α-Sulfofettsäuremethylester,

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

(a2) 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% Fettalkoholsulfat, insbesondere C_{16}-C_{18}-Talgfettalkoholsulfat, wobei die Summe aus (a1) und (a2) mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-% beträgt.

Weitere bevorzugte Granulate enthalten (a1) 12 bis 28 Gew.-% eines α-Sulfofettsäuremethylesters, (a3) 10 bis 20 Gew.-% eines Alkylbenzolsulfonats, wobei die Summe aus (a1) und (a3) mindestens 25 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 30 Gew.-% beträgt.

Die Mittel können als weitere Tenside nichtionische Tenside, beispielsweise ethoxylierte Fettalkohole enthalten. Dabei sind ethoxylierte Fettalkohole aus primären C_{12}-C_{18}-Fettalkoholen und deren Gemischen, wie Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol, oder aus an in 2-Stellung methylverzweigten primären Alkoholen und 1 bis 10 Mol, vorzugsweise 2 bis 8 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bevorzugt. Insbesondere werden C_{12}-C_{14}-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C_9-C_{11}-Alkohol mit 7 EO, C_{13}-C_{15}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C_{12}-C_{18}-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12}-C_{14}-Alkohol mit 3 EO und C_{12}-C_{18}-Alkohol mit 5 EO eingesetzt. Vorzugsweise enthalten die Granulate bis zu 6 Gew.-% und insbesondere bis zu 5 Gew.-% nichtionische Tenside.

Als anorganische Buildersubstanzen (b) kommen vorzugsweise Natriumalumosilikate, insbesondere Zeolith in Waschmittelqualität, beispielsweise Zeolith NaA, aber auch Phosphate wie Natriumtripolyphosphat in Betracht. Geeignete Zeolithe weisen dabei eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Volumenverteilung; Meßmethode : Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser. Dies bedeutet, daß die erfindungsgemäßen Granulate bis zu 72 Gew.-% Zeolith, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz (entsprechend 90 Gew.-% wasserhaltigem Zeolith) enthalten können. Die erfindungsgemäßen Granulate enthalten vorzugsweise 15 bis 65 Gew.-% und insbesondere 15 bis 50 Gew.-%, beispielsweise bis 48 oder bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, an anorganischen Buildersubstanzen. Besonders bevorzugte Granulate enthalten 20 bis 30 Gew.-% oder 42 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, an Zeolith in Waschmittelqualität.

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

Bevorzugte in Wasser neutral reagierende anorganische Salze (c) - falls überhaupt vorhanden - sind die Chloride und/oder Sulfate in Form ihrer Natrium- und Kaliumsalze. Bevorzugte Granulate enthalten (c) 20 bis 45 Gew.-%, insbesondere 25 bis 40 Gew.-% eines in Wasser neutral reagierenden anorganischen Salzes, wobei Natriumsulfat besonders bevorzugt ist.

Außer den genannten Inhaltsstoffen können die Mittel bekannte, üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzte Zusatzstoffe, beispielsweise Schauminhibitoren wie Silikonöle, optische Aufheller, Polycarbonsäuren bzw. deren Salze, Farb- und Duftstoffe, Trübungsmittel oder Perlglanzmittel und insbesondere bekannte Agglomerierungshilfsmittel enthalten, welche die Stabilität der Granulate erhöhen.

Brauchbare Polycarbonsäuren sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure und Mischungen aus diesen. Dabei ist der Einsatz von 0,5 bis 5 Gew.-%, und insbesondere von 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Granulate, bevorzugt.

Zu den bekannten Agglomerierungshilfsmitteln gehören in erster Linie polymere Polycarboxylate, Stärke-Derivate, anionische und nichtionische Cellulose-Derivate bzw. deren Mischungen sowie Polyethylenglykole und hochethoxylierte Derivate von aliphatischen Alkoholen. Diese Mittel können üblicherweise in Mengen von 0,05 bis 10 Gew.-% in den erfindungsgemäßen Granulaten enthalten sein.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150000 (auf Säuren bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Besonders bevorzugt sind solche Copolymere, in denen 60 bis 85 Gew.-% Acrylsäure und 40 bis 15 Gew.-% Maleinsäure vorliegen. Ihre relative Molkülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5000 bis 200000, vorzugsweise 10000 bis 120000 und insbesondere 50000 bis 100000. Ihr Gehalt in den erfindungsgemäßen Granulaten beträgt vorzugsweise 0,05 bis 5 Gew.-% und insbesondere 1 bis 2,5 Gew.-%.

Bevorzugte Cellulose-Derivate sind die Salze der Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose oder Mischungen aus diesen.

Geeignete Polyethylenglykole weisen eine relative Molekülmasse zwischen 200 und 12000 auf. Bevorzugte Polyethylenglykole besitzen eine relative Molekülmasse zwischen 200 und 6000, vorzugsweise bis 4000 und insbesondere bis 2000.

Geeignete hochethoxylierte Derivate von aliphatischen Alkoholen sind beispielsweise die Anlagerungsprodukte von etwa 20 bis 80 Mol Ethylenoxid an 1 Mol eines aliphatischen Alkohols mit im wesentlichen 8 bis 20 Kohlenstoffatomen. Besonders wichtig sind die Anlagerungsprodukte von 20 bis 60 Mol und insbesondere von 25 bis 45 Mol Ethylenoxid an primäre Alkohole, wie zum Beispiel Kokosfettalkohol oder Talgfettalkohol, an Oleylalkohol, an Oxoalkohole, oder an sekundäre Alkohole mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Besonders bevorzugte Derivate aus dieser Gruppe sind Talgfettalkohol mit 30 EO und Talgfettalkohol mit 40 EO.

Einige Bestandteile der sprühgetrockneten Granulate bilden bei einer angenommenen Lagerungstemperatur zwischen 15 und 45 °C stabile Hydrate aus. So liegt Zeolith, unabhängig davon, ob er als sprühgetrocknetes Pulver oder als Suspension eingesetzt wurde, in den erfindungsgemäßen sprühgetrockneten Granulaten in hydratisierter Form vor. Stabiler hydratisierter Zeolith enthält vorzugsweise 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser, bezogen auf hydratisierten Zeolith. Es hat sich im Rahmen dieser Erfindung gezeigt, daß den erfindungsgemäßen Zeolith-haltigen Granulaten besonders vorteilhafte anwendungstechnische Eigenschaften wie beispielsweise Rieselfähigkeit zukommen, wenn dem Zeolith in den Granulaten genügend

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

Wasser zur Ausbildung eines Hydrats mit einem Wassergehalt von etwa 22 Gew.-%, bezogen auf hydratisierten Zeolith, zur Verfügung gestellt wird. Bestandteile wie Natriumsulfat und polymere Polycarboxylate werden hingegen als wasserfreie Substanzen gerechnet. Die Summe der Wasseranteile aus den stabilen Hydraten ergibt den theoretischen Wassergehalt eines stabilen Granulats. Weist nun das sprühgetrocknete Granulat einen Wassergehalt auf, der höher ist als der theoretisch berechnete Wert, so stellt die Differenz zwischen dem tatsächlichen Wassergehalt des Granulats und dem theoretischen Wassergehalt des Granulats den Restfeuchtegehalt (d) des Granulats dar. Bevorzugte erfindungsgemäße Granulate weisen einen Restfeuchtegehalt (d) von weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% und insbesondere von 0 bis 0,5 Gew.-% auf. Der gewünschte Restfeuchtegehalt von weniger als 3 Gew.-% führt zu hydrolysestabilen, schütt- und rieselfähigen Produkten, die auch bei einer Lagerzeit von 3 Monaten bei Temperaturen um 35 °C nicht zum Verbacken neigen.

Im Sprühtrockungsverfahren unterscheidet der Fachmann prinzipiell zwei Trocknungsschritte. Zunächst wird das wäßrige Medium bis zur Entstehung einer kristallisierenden, porösen Matrix entfernt. Anschließend erfolgt die Entfernung des in den Poren der kristallisierenden Matrix eingeschlossenen Wassers. Die vollständige Entfernung des nicht gebundenen und in den Poren der kristallisierenden Matrix eingeschlossenen Wassers wird dadurch erschwert, daß sich die Kruste der kristallisierenden porösen Matrix mit zunehmender Trocknungszeit und damit zunehmender Trocknung erhärtet. Es wurde nun gefunden, daß α-Sulfofettsäurealkylester-haltige Granulate mittels Sprühtrocknung schwerer vollständig zu trocknen sind, daß also die Trocknungsdauer für derartige Granulate höher ist als für Granulate, die nur Alkylbenzolsulfonate und/oder Fettalkylsulfate enthalten. Die erfindungsgemäßen Granulate werden daher bevorzugt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt, wobei das Problem der Durchtrocknung α-Sulfofettsäurealkylester-haltiger Granulate durch die Kombination zweier Maßnahmen gelöst wird.

Da - wie der Fachmann weiß - feinere Tröpfchen schneller vollständig getrocknet werden als größere und die Bildung feiner Tröpfchen im Sprühtrocknungsverfahren von der Viskosität und damit von dem Feststoffgehalt

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

der wäßrigen Aufschlämmung abhängig ist, werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt wäßrige Aufschlämmungen mit einem Feststoffgehalt von weniger als 60 Gew.-% in den Trocknungsraum versprüht. Insbesondere bei der Herstellung reiner α-Sulfofettsäurealkylester-haltiger Granulate, die keine weiteren Aniontenside enthalten, werden wäßrige Aufschlämmungen versprüht, die einen Feststoffgehalt von vorzugsweise 45 bis 55 Gew.-% und mit besonderem Vorteil von 45 bis 53 Gew.-% aufweisen. Bei der Sprühtrocknung von Mischungen aus α-Sulfofettsäurealkylestern und weiteren Aniontensiden hat es sich herausgestellt, daß die Feststoffkonzentration gegebenenfalls auch oberhalb von 60 Gew.-%, beispielsweise um 62 bis 65 Gew.-% liegen kann. Doch auch hier werden Granulate mit besonders vorteilhaften Eigenschaften erhalten, wenn der Feststoffgehalt der wäßrigen Aufschlämmung unterhalb 60 Gew.-% und insbesondere unter 55 Gew.-% liegt.

Die Trägersubstanz Zeolith kann bei der Herstellung der wäßrigen Aufschlämmung entweder als Pulver oder in Form einer wäßrigen Suspension in die wäßrige Aufschlämmung eingebracht werden. Bei dem Einsatz von wäßrigen Zeolith-Suspensionen, vorzugsweise von 45 bis 55 Gew.-%igen wäßrigen Suspensionen, werden zusätzlich etwa 1,5 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Suspension, an Stabilisatoren in die wäßrige Aufschlämmung eingebracht, die üblicherweise in den Zeolith-Suspensionen enthalten sind. Zu diesen Stabilisatoren gehören Niotenside, Aniontenside oder polymere Polycarboxylate. Es ist jedoch bevorzugt, den Zeolith als Pulver, insbesondere als feines, sprühgetrocknetes Pulver, das im allgemeinen einen Wassergehalt von 17 bis 25 Gew.-% aufweist, in die wäßrige Aufschlämmung einzubringen. Bevorzugte Zeolithe weisen dabei keine Teilchen mit einer Größe über 30 µm auf und bestehen zu wenigstens 80 % aus Teilchen einer Größe von weniger als 10 µm. Außer Zeolith-Pulver als solchem eignen sich auch sprühgetrocknete Zeolith-Pulververmischungen (Produkte der Firma Degussa, Handelsname Wessalith), die geringe Mengen an Zusatzstoffen wie Natriumsulfat, Salzen der Nitrilotriessigsäure, Natriumhydroxid, Carboxymethylcellulose, polymeren Polycarboxylaten oder nichtionischen Tensiden enthalten.

Die Temperatur der wäßrigen Aufschlämmung vor dem Versprühen beträgt vorzugsweise zwischen 50 und 85 °C und insbesondere zwischen 55 und 80 °C.

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

Die Erzeugung feiner Tröpfchen beim Versprühen kann weiterhin dadurch unterstützt werden, daß der Druck der wäßrigen Aufschlämmung vor den Sprühdüsen erhöht wird. Bevorzugt angewendete Druckbereiche liegen dabei zwischen 30 und 90 bar, insbesondere zwischen 35 und 80 bar.

Insbesondere ist es jedoch bevorzugt, durch den Einsatz von Düsen mit kleinen Düsenöffnungen die Erzeugung feiner Tröpfchen im Trocknungsraum zu unterstützen. Bevorzugt eingesetzte Düsen besitzen Öffnungen von 3 mm oder weniger, vorzugsweise von weniger als 2,5 mm und insbesondere zwischen 0,5 und 2 mm. Mit besonderem Vorteil werden auch sogenannte "Zweistoffdüsen" eingesetzt, mit deren Hilfe ein gasförmiges Hilfsmedium, vorzugsweise Luft, zusammen mit der sprühzutrocknenden wäßrigen Aufschlämmung in den Trocknungsraum geblasen wird. Die Verwendung derartiger Düsen erlaubt es, den Druck der wäßrigen Aufschlämmung vor der Zerstäubung zu mindern, beispielsweise auf etwa 5 bis 10 bar, vorzugsweise auf 6 bis 8 bar, zu mindern.

Die zweite Maßnahme besteht darin, daß eine entsprechend hohe Verweilzeit der Mischung im Trocknungsraum in Abhängigkeit von der jeweiligen Zusammensetzung und der Trocknungstemperatur so gewählt wird, daß ein gewünschter Restfeuchtegehalt von weniger als 3 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 2 Gew.-%, insbesondere von weniger als 1 Gew.-% und mit besonderem Vorteil zwischen 0 und 0,5 Gew.-% Wasser, im getrockneten Granulat eingestellt wird. Die Verweilzeit kann einmal dadurch verlängert werden, daß ein größerer Trocknungsraum mit einer längeren axialen Trocknungsstrecke eingesetzt wird. Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Verweilzeit besteht darin, daß bei Anwendung des Gegenstromverfahrens bei der Sprühtrocknung die Menge des axialen Luftstroms pro Zeiteinheit erhöht wird bzw. daß zusätzlich zum axialen Luftstrom ein nicht-axialer Luftstrom, sogenannte Dralluft, in den Trocknungsraum eingespeist wird. Prinzipiell werden hierbei für die mögliche Luftmenge nur von der apparatetechnischen Seite her Grenzen gesetzt. In der Anwendung hat es sich jedoch gezeigt, daß eine zu hohe im Gegenstrom zugeführte Luftmenge zu einem übermäßig hohen Abrieb der entstehenden Granulate führt. Es bleibt dem Fachmann überlassen, die jeweiligen Luftmengen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der gewünschten Produkte und ihrer gewünschten

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

Korngrößenverteilung auszuwählen. Im Rahmen dieser Erfindung werden axiale Luftmengen von 15000 bis 25000 m^3 pro Stunde bei einer Dralluftmenge bis 5000 m^3 pro Stunde, vorzugsweise von 1500 bis 3500 m^3 pro Stunde und insbesondere von maximal 3000 m^3 pro Stunde bevorzugt eingesetzt.

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Verweilzeit besteht in der Anwendung des Gleichstromverfahrens, wobei die Menge des axialen Luftstroms pro Zeiteinheit entsprechend erniedrigt wird. Das Gleichstromverfahren birgt den Vorteil, daß der Abrieb der entstehenden Granulate durch den im Vergleich zum Gegenstromverfahren geringeren Luftstrom pro Zeiteinheit unwesentlich bzw. niedriger ist als der Abrieb der nach dem Gegenstromverfahren hergestellten Granulate.

Die Temperatur der eintretenden Luft beträgt dabei vorzugsweise 180 bis 240 °C und liegt insbesondere unter 220 °C, beispielsweise bei etwa 200 °C.

Die Verweilzeit wird außerdem auch durch die Erzeugung feiner Tröpfchen im Sprühtrocknungsraum, die insbesondere durch die Zerstäubung der relativ gering konzentrierten wäßrigen Aufschlämmung durch Düsen mit geringen Öffnungsweiten erreicht wird, erhöht, da, wie der Fachmann weiß, kleinere Tröpfchen in einem axialen Trocknungsraum langsamer sinken als große.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Granulate weisen eine sehr helle, leicht gelbliche Farbe auf und besitzen ein Schüttgewicht von beispielsweise 150 bis etwa 650 g/l, vorzugsweise zwischen 180 und 600 g/l. Je nach Verfahrensführung werden auch Granulate um 500 g/l oder um 450 g/l erhalten. Bei einer idealen Einstellung der Luftmengen im Trocknungsraum werden Granulate mit einer Korngrößenverteilung (Siebanalyse) erhalten, die weitgehend frei von Teilchen mit Durchmessern über 2 mm oder unter 50 µm sind. Bevorzugt werden Granulate mit einer Korngrößenverteilung, bei der weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 5 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser von mehr als 1,6 mm und weniger als 15 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 10 Gew.-% der Teilchen einen Durchmesser von kleiner als 0,1 mm aufweisen.

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

Die erfindungsgemäßen Granulate können als Vorgemische (Compounds) zur Herstellung von granularen Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet werden, wobei die erfindungsgemäßen Compounds mit weiteren üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, von denen vorzugsweise wenigstens ein Teil als sprühgetrocknetes oder granuliertes Compound vorliegt, vermischt werden. Dabei ist es auch möglich, daß die erfindungsgemäßen Granulate vor dem Vermischen mit anderen Bestandteilen von Wasch- und Reinigungsmitteln kompaktiert werden, so daß das Schüttgewicht der erfindungsgemäßen Granulate erhöht wird. Dabei kommen alle üblichen Kompaktierungsverfahren, beispielsweise Granulierung in einem Hochgeschwindigkeitsmischer oder Walzenkompaktierung, in Betracht.

Die auf diese Weise erhaltenen granularen Wasch- und Reinigungsmittel können entweder ein niedriges Schüttgewicht, beispielsweise zwischen 200 und 500 g/l, oder ein hohes Schüttgewicht, beispielsweise von oberhalb 500 g/l bis etwa 800 g/l oder bis etwa 850 g/l, aufweisen. Übliche Inhaltsstoffe dieser granularen Wasch- und Reinigungsmittel sind die dem Fachmann bekannten weiteren Tenside, beispielsweise Seifen und nichtionische Tenside, weitere Mengen an anorganischen Buildersubstanzen wie beispielsweise Zeolith oder an organischen Buildersubstanzen wie beispielsweise Citronensäure bzw. Citrate, anorganische Salze, beipielsweise Carbonate, Bicarbonate, Silikate wie sprühgetrocknete Wassergläser oder kristalline Schichtsilikate und/oder Sulfat, Bleichmittel, beispielsweise Perborate oder Percarbonate, Bleichaktivatoren, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, Carbonsäureanhydride oder mehrfach acylierte Polyole, Vergrauungsinhibitoren, beispielsweise Polyvinylpyrrolidon, Schauminhibitoren, wie Silikone, Paraffine oder Wachse, Enzyme, beispielsweise Proteasen, Lipasen, Amylasen und/oder Cellulasen, Enzymstabilisatoren, optische Aufheller, Trübungsmittel oder Perlglanzmittel, Farb- und Duftstoffe. Auch das Aufsprühen von flüssigen, verflüssigten oder gelösten Inhaltsstoffen auf die erfindungsgemäßen Compounds ist in im Prinzip bekannter Weise möglich.

Ein erfindungsgemäßes Compound wird vorzugsweise zur Herstellung von granularen Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet, wobei die Wasch- und Reinigungsmittel etwa 25 bis 97 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% und

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

insbesondere bis etwa 70 Gew.-% der α-Sulfofettsäurealkylester-haltigen Compounds, bis zu 25 Gew.-% Bleichmittel, bis zu 8 Gew.-% Bleichaktivatoren, bis zu 1 Gew.-% Schauminhibitoren, bis zu 2 Gew.-% Enzyme, bis zu 35 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% anorganische Salze wie Natriumcarbonat und/oder Natriumsilikat und bis zu 15 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-% weitere anionische und/oder nichtionische Tenside enthalten.

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

Beispiele

Es wurden die Granulate 1 bis 3, deren Zusammensetzungen der Tabelle 1 zu entnehmen sind, mittels Sprühtrocknung einer wäßrigen Aufschlämmung mit einem Feststoffgehalt von 50,3 Gew.-% erhalten. Die Sprühtrockungsbedingungen können der Tabelle 2 entnommen werden. Als Ausgangsstoffe wurden eingesetzt:

ABS: C_9-C_{13}-Alkylbenzolsulfonat, Natriumsalz

TAS: Talgfettalkoholsulfat, eingesetzt als Sulfopon T55W(R) (Handelsprodukt des Anmelders)

MES: α-Sulfotalgfettsäuremethylester, eingesetzt als Texin ES-68(R) (Handelsprodukt des Anmelders; Summe aus 77,1 Gew.-% Mononatrium-Salz und 22,9 Gew.-% Dinatrium-Salz)

Polymer: Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer, Natriumsalz, eingesetzt als Sokalan CP5(R) (Handelsprodukt der BASF, Bundesrepublik Deutschland)

Zeolith: hydratisierter Zeolith NaA, berechnet als wasserfreie Aktivsubstanz, eingesetzt als Pulver mit 20 Gew.-% Wasser

Der Wassergehalt der Granulate wurde so eingestellt, daß die Granulate rechnerisch einen hydratisierten Zeolith mit 22 Gew.-% Wasser enthalten. Die Granulate waren hydrolysestabil, d.h. der Anteil des Disalzes, bezogen auf die Summe aus Mono-Salz und Di-Salz, betrug weniger als 25 Gew.-%, und zeigten auch bei der Lagerung nach ca. 3 Monaten (Abbruch der Lagerzeit) bei 35 °C keine Neigung zum Verbacken.

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

Tabelle 1: Zusammensetzung der Granulate 1 bis 3 (in Gew.-%)

	1	2	3
ABS	---	---	15
TAS	15,0	9,0	---
MES	15,0	21,0	15
Polymer	1,6	1,6	1,6
Zeolith	24,0	24,0	24,0
optischer Aufheller	0,28	0,28	0,28
Silikonöl	0,02	0,02	0,02
Natriumsulfat	35,4	35,3	35,8
Salze aus Rohstoffen	1,9	1,95	1,45
Wasser	6,8	6,8	6,8
Restfeuchtegehalt	0,0	0,0	0,0
Schüttgewicht (in g/l)	225	200	240

Tabelle 2: Sprühtrocknungsbedingungen für die Granulate 1 bis 3

	Gegenstromverfahren
Düsenanzahl	3
Düsenöffnung	2 mm
Trocknungsluft:	
Menge	20000 m^3 pro Stunde
Temperatur	210 bis 225 °C
Dralluft	2500 m^3 pro Stunde
Druck vor Düsen	40 bar
Aufschlämmung:	
Feststoffgehalt	50,3 Gew.-%
Temperatur	55 bis 65 °C

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

Analog zu den Beispielen 1 bis 3 wurde ein Granulat 4 hergestellt, das 31,45 Gew.-% MES, 4,05 Gew.-% C_{12}-C_{18}-Fettalkohol mit 7 EO, 2,6 Gew.-% einer Polycarbonsäuremischung (Sokalan DCS(R), Handelsprodukt der Firma BASF, Bundesrepublik Deutschland), 46,5 Gew.-% Zeolith (eingebracht in Form einer 49,6 Gew.-%igen und mit Talgfettalkohol mit 5 EO stabilisierten Aufschlämmung), 0,02 Gew.-% Silikonöl und als Rest Salze aus der Lösung und Wasser aus den Rohstoffen enthielt. Das Schüttgewicht betrug etwa 500 g/l.

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

Patentansprüche

1. Granulat, welches α-Sulfofettsäurealkylester, aber keine wesentlichen Mengen einer alkalischen Komponente enthält, dadurch gekennzeichnet, daß es
 (a) 10 bis 42 Gew.-% α-Sulfofettsäurealkylester oder einer Mischung aus α-Sulfofettsäurealkylester und mindestens einem weiteren Aniontensid aus der Gruppe der Sulfonate und Sulfate enthält, wobei der Gehalt an α-Sulfofettsäurealkylester mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat, beträgt,
 (b) 10 bis 90 Gew.-% einer anorganischen Buildersubstanz (bezogen auf gegebenenfalls wasserhaltige Substanz),
 (c) gewünschtenfalls bis zu 45 Gew.-% eines in Wasser neutral reagierenden anorganischen Salzes enthält und
 (d) einen Restfeuchtegehalt von weniger als 3 Gew.-% aufweist.

2. Granulat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es
 (a) 10 bis 40 Gew.-% α-Sulfofettsäurealkylester oder einer Mischung aus α-Sulfofettsäurealkylester und mindestens einem weiteren Aniontensid aus der Gruppe der Sulfonate und Sulfate enthält, wobei der Gehalt an α-Sulfofettsäurealkylester mindestens 10 Gew.-%, bezogen auf das fertige Granulat, beträgt, und
 (b) 10 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% einer anorganischen Buildersubstanz (bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz) enthält.

3. Granulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es
 (a) 10 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% und insbesondere 15 bis 28 Gew.-% α-Sulfofettsäuremethylester, aber keine weiteren Aniontenside, jedoch gegebenenfalls bis zu 6 Gew.-% nichtionische Tenside enthält und
 (d) einen Restfeuchtegehalt von weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% und insbesondere 0 bis 0,5 Gew.-% aufweist.

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

4. Granulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es
 (a1) 10 bis 35 Gew.-%, vorzugsweise 12 bis 30 Gew.-% und insbesondere 14 bis 25 Gew.-% α-Sulfofettsäuremethylester,
 (a2) 5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 20 Gew.-% Fettalkoholsulfat, insbesondere C_{16}-C_{18}-Talgfettalkoholsulfat,
 wobei die Summe aus (a1) und (a2) mindestens 20 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 35 Gew.-%, beträgt,
 (b) 15 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere 20 bis 30 Gew.-% oder 42 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, an Zeolith in Waschmittelqualität enthält und
 (d) einen Restfeuchtegehalt von weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% und insbesondere 0 bis 0,5 Gew.-% aufweist.

5. Granulat nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es
 (a1) 12 bis 28 Gew.-% eines α-Sulfofettsäuremethylesters und
 (a3) 10 bis 20 Gew.-% eines Alkylbenzolsulfonats, wobei die Summe aus (a1) und (a3) mindestens 25 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 30 Gew.-% beträgt, und
 (b) 15 bis 65 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 40 Gew.-% und insbesondere 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, an Zeolith in Waschmittelqualität enthält und
 (d) einen Restfeuchtegehalt von weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 1 Gew.-% und insbesondere von 0 bis 0,5 Gew.-% aufweist.

6. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,05 bis 10 Gew.-%, an Agglomerierungshilfsmitteln, beispielsweise polymere Polycarboxylate, Stärke-Derivate, anionische und nichtionische Cellulose-Derivate bzw. deren Mischungen sowie Polyethylenglykole mit einer relativen Molekülmasse zwischen 200 und 12000 oder hochethoxylierte Derivate von aliphatischen Alkoholen, enthält.

7. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 3,0 Gew.-% an

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

Polycarbonsäuren, Salzen von Polycarbonsäuren und/oder polymeren Polycarboxylaten enthält.

8. Granulat nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es
 (c) 20 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise 25 bis 40 Gew.-%, eines in Wasser neutral reagierenden anorganischen Salzes, insbesondere Natriumsulfat, enthält.

9. Verfahren zur Herstellung eines Granulats, welches α-Sulfofettsäurealkylester, aber keine wesentlichen Mengen einer alkalischen Komponente enthält, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Aufschlämmung, die einen Feststoffgehalt von unter 60 Gew.-% aufweist, bei Temperaturen zwischen 150 °C und 250 °C sprühgetrocknet wird, wobei die wäßrige Aufschlämmung die Bestandteile (a) α-Sulfofettsäurealkylester oder eine Mischung aus α-Sulfofettsäurealkylester und mindestens einem weiteren Aniontensid aus der Gruppe der Sulfonate und Sulfate, (b) eine anorganische Buildersubstanz und gewünschtenfalls (c) ein in Wasser neutral reagierendes anorganisches Salz in den Mengen enthält, daß das sprühgetrocknete Granulat 10 bis 42 Gew.-% der Bestandteile (a), mindestens aber 10 Gew.-% an α-Sulfofettsäurealkylester, 10 bis 90 Gew.-% der Bestandteile (b) (bezogen auf gegebenenfalls wasserhaltige Substanz) und gewünschtenfalls bis zu 45 Gew.-% der Bestandteile (c) aufweist und die Verweilzeit der zu trocknenden Mischung im Trocknungsraum derart gewählt wird, daß ein Restfeuchtegehalt von weniger als 3 Gew.-% im sprühgetrockneten Granulat eingestellt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Aufschlämmung einen Feststoffgehalt von 45 bis 55 Gew.-%, vorzugsweise von 45 bis 53 Gew.-% aufweist und die Verweilzeit der Mischung im Trocknungsraum derart gewählt wird, daß ein Restfeuchtegehalt von weniger als 2 Gew.-%, vorzugsweise von weniger als 1 Gew.-% und insbesondere von 0 bis 0,5 Gew.-% eingestellt wird.

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith als Pulver oder in Form einer wäßrigen Suspension, vorzugsweise als feinteiliges Pulver, in die wäßrige Aufschlämmung eingebracht wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Zerstäubung in den Trockungsraum Düsen mit kleinen Düsenöffnungen von weniger als 3 mm, vorzugsweise von weniger als 2,5 mm und insbesondere zwischen 0,5 und 2 mm eingesetzt werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Zerstäubung in den Trocknungsraum Zweistoffdüsen eingesetzt werden, mit deren Hilfe ein gasförmiges Hilfsmedium, vorzugsweise Luft, zusammen mit der sprühzutrocknenden wäßrigen Aufschlämmung in den Trocknungsraum geblasen wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck der wäßrigen Aufschlämmung vor der Zerstäubung auf 5 bis 10 bar, vorzugsweise auf 6 bis 8 bar, eingestellt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Sprühtrocknung im Gegenstromverfahren axiale Luftmengen von 15000 bis 25000 m^3 pro Stunde bei einer Dralluftmenge bis 5000 m^3 pro Stunde, vorzugsweise von 1500 bis 3500 m^3 pro Stunde und insbesondere von maximal 3000 m^3 pro Stunde eingesetzt werden.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Sprühtrocknung nach dem Gleichstromverfahren durchgeführt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der eintretenden Luft in den Trocknungsraum 180 bis 240 °C und insbesondere unter 220 °C beträgt.

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Schüttgewicht der Granulate durch eine nachgeschaltete Kompaktierung erhöht wird.

19. Verwendung eines Granulats gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 als Vorgemisch (Compound) zur Herstellung von granularen Wasch- und Reinigungsmitteln.

20. Wasch- und Reinigungsmittel, enthaltend ein Granulat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 25 bis 97 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% der α-Sulfofettsäurealkylester-haltigen Granulate enthält.

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 92/02836

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. 5 C11D1/28; C11D1/37; C11D11/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. 5 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE, A, 3 215 820 (LION CORP.) 23 December 1982 see page 5,line 35 - page 6, line 10 Table I, 5 see page 11, line 14 - line 32; Claims 1-5; example 1	1-3,6-9, 19,20
A	US, A, 3 030 312 (V. MILLS) 17 April 1962 see column 2, line 13 - column 3, line 30; claim 1	1,9
A	GB, A, 2 151 656 (LION CORP.) 24 July 1985 see page 3, line 20 - line 30 ; claims	1-3,8,9

-/--

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 April 1993 (07.04.93)	17 May 1993 (17.05.93)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 92/02836

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPIL Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-160777 & JP, A, 2 103 294 (LION CORP) 16 April 1990 see abstract	1,2
A	DATABASE WPIL Derwent Publications Ltd., London,GB; AN 87-096693 & JP, A, 62 043 500 (KAO CORP.) 25 February 1987 see abstract	1-9
.A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 103, No. 16, October 1985, Columbus, Ohio, US; abstract No. 125407, see abstract & JP, A, 6 096 691 (LION CORP.) 30 May 1985	1,2,8,9

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9202836
SA 67391

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 07/04/93

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-3215820	23-12-82	JP-B- 3022440	26-03-91
		JP-A- 57180699	06-11-82
		US-A- 4416809	22-11-83
US-A-3030312		BE-A- 522112	
		DE-C- 935207	
		GB-A- 739817	
GB-A-2151656	24-07-85	JP-A- 60133095	16-07-85
		DE-A- 3444198	27-06-85

EPO FORM P0479

For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 92/02836

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[6]

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C11D1/28; C11D1/37; C11D11/02

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff [7]

Klassifikationssytem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C11D

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen [8]

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN [9]

Art.°	Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
A	DE,A,3 215 820 (LION CORP.) 23. Dezember 1982 siehe Seite 5, Zeile 35 - Seite 6, Zeile 10 Tabelle I, 5 siehe Seite 11, Zeile 14 - Zeile 32; Ansprüche 1-5; Beispiel 1	1-3,6-9, 19,20
A	US,A,3 030 312 (V. MILLS) 17. April 1962 siehe Spalte 2, Zeile 13 - Spalte 3, Zeile 30; Anspruch 1	1,9
A	GB,A,2 151 656 (LION CORP.) 24. Juli 1985 siehe Seite 3, Zeile 20 - Zeile 30; Ansprüche	1-3,8,9

-/--

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen [10]:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
07.APRIL 1993	17.05.93
Internationale Recherchenbehörde	**Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten**
EUROPAISCHES PATENTAMT	GRITTERN A.G.

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

III. EINSCHLAGIGE VEROFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art °	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPIL Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-160777 & JP,A,2 103 294 (LION CORP) 16. April 1990 siehe Zusammenfassung ---	1,2
A	DATABASE WPIL Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 87-096693 & JP,A,62 043 500 (KAO CORP.) 25. Februar 1987 siehe Zusammenfassung ---	1-9
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 103, no. 16, Oktober 1985, Columbus, Ohio, US; abstract no. 125407, siehe Zusammenfassung & JP,A,6 096 691 (LION CORP.) 30. Mai 1985 -----	1,2,8,9

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9202836
SA 67391

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 07/04/93
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-3215820	23-12-82	JP-B- 3022440	26-03-91
		JP-A- 57180699	06-11-82
		US-A- 4416809	22-11-83
US-A-3030312		BE-A- 522112	
		DE-C- 935207	
		GB-A- 739817	
GB-A-2151656	24-07-85	JP-A- 60133095	16-07-85
		DE-A- 3444198	27-06-85

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

BNSDOCID: <WO___9312216A1_I_>